

⑨ 日本国特許庁 (J P) ⑩ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-171262

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 30/02

識別記号 庁内整理番号  
6865-4G

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 無機質シート材の製造法

⑮ 特 願 昭59-27691

⑯ 出 願 昭59(1984)2月16日

⑰ 発 明 者 福 井 克 任 姫路市網干区新在家940  
⑱ 発 明 者 仲 田 勝 晴 姫路市網干区新在家940  
⑲ 出 願 人 グイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

無機質シート材の製造法

2. 特許請求の範囲

無機質微粒子または無機質短繊維とマイクロファイブリ化セルロースを必須成分とする水性スラリーを平面基盤上に流延し、乾燥することを特徴とする無機質シート材の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、マイクロファイブリ化セルロースをバインダーとした流延法による無機質微粒子または無機質短繊維のシート材の製造法に関する。

シリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸カリなどの無機質粒子または無機質短繊維は、一般に、それらの素材が不燃性、耐熱性、耐薬品性、高剛性率であるなどの特徴があり、シート状に成形したものは種々の用途が考えられる。

これらの無機質でそのサイズが小さいもの、即ち、微粒子や短繊維をシート状に成形する方法としては、抄紙法、流延法、押出成型法など

がある。抄紙法は一般に生産性の高い方法であるが、特に粒子や繊維のサイズが微小であり、また表面が平滑な場合、100%の歩留りでシートとして取得することは困難である。また、押出法は多量の熱可塑性物質の介在が必要であり、無機質含有が高いシートは製造困難である。これらに対し、流延法は無機質の歩留りが100%で、かつ無機質含有率の高いシートが得られる。この方法はまた、薄い均一なシート(フィルム)の成形に適している。

無機質微粒子や短繊維を流延法でシート化するには、通常、フィルム形成能力のある物質、例えばカルボキシノチルセルロースやポリビニルアルコールなどの水溶性高分子の水溶液と無機質を混合してスラリーとし、水平基盤上に流延し、乾燥してシート化する。即ち、水溶性高分子をバインダーとしたシートである。このようにして製造したシートは、無機質自体が多孔質でない限り、全体に緻密構造にすぎず含浸用には不適当である。また、一般にシートが吸湿性を有するようになり

用途によっては問題になる。

さらに、水溶性高分子によっては乾燥時の収縮が大きく、部分的な内部応力、例えば周辺部と中央部で差ができ、変形や割れの起りやすいシートになる。水以外の物質、例えば有機溶剤を使用することについては、一般に無機質は有機溶剤に対するなじみが悪く、スラリー中での分散性が悪くなるので良好なシートが得られ難く、また、コストが高くなる。

発明者等はさらに、マイクロフィブリル化セルローズ（以下MFCと略す）が、無機微粒子の抄紙法を用いたシート化の際のバインダー兼分散剤としてすぐれたものであることを見出し、特許出願した（特開昭58-288541）が、今回このMFCが、流延法におけるバインダーとしても有用であることを見出した。

即ち、本発明は無機質微粒子または無機質短繊維と、MFCを必須成分として含有する水性スラリーを平面基盤上に流延し、乾燥することを経験とする無機質シート材の製造法に関するものであ

る。

本発明に使用するMFCとは、パルプやリントーなどのセルローズ原料を特開昭56-100801号明細書に開示された方法を用いて、水中で枯状叩解して得られるもので、同明細書には「微小繊維状セルローズ」として定義されている。MFCは、セルローズ繊維が微細に分割され、径が数 $\mu\text{m}$ 以下の多数のフィブリルの集合体となっているものである。フィブリルの長さは、原料や製造条件によって多少異なるが、木材パルプから得られたものは数百 $\mu\text{m}$ 程度のものである。MFCは原料の3倍程度以上の保水性があり、水中でセルローズ固形分0.4%以上の濃度で分散したものは、安定な懸濁液を形成する。この懸濁液を流延して乾燥すると半透明のフィルムが得られる。

本発明に適用する無機質微粒子または無機質短繊維とは、アルミニウム、マグネシウム、鉄、チタン、ニッケルなどの酸化物、水酸化物、硫化物、塩化物または遊離金属などや、炭化珪素、炭化チタン、窒化珪素、チタン酸カリ、雲母、パーミキ

ュライト、ロックウール、ガラスファイバー、シラスパルーンなどであり、形態的には針状、繊維状、柱状、板状、球状、無定形などのものを包含する。

上記の無機質とMFCの水懸濁液を混合し、水平基盤上に流延し、乾燥すると、自己形状保持性のあるシートが得られる。MFCは、その固形分の5倍量程度までの無機質のバインダーとしてシート化させることができる。従って、有機質含量の少ない焼成用シートの製造に適している。MFCをバインダーとして用いた場合、乾燥時の収縮が少く、含浸性、加工性に富むシートが得られる。

無機質微粒子とMFCを含むスラリーに、他種のバインダーを加え、シート強度を向上させることも可能である。MFCは、特に水溶性高分子との親和性が良好であり、水溶性高分子を第2のバインダーとして併用することにより、種々の密度のシートを製造することができる。

本発明の方法によって得たシート材は、含浸用基材、ラミネート用基材、焼成用シートなどとし

て使用することができ、セパレーター、スピーカー振動板、プリント基板、コンデンサー、面発熱体、その他の製造に利用することができる。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。

#### 実施例1

固形分濃度2%のMFC懸濁液100重量部に、平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  住友化学製C-301）2重量部を加えて混合攪拌し、水性スラリーを得た。このものを平面上におかれたポリエステルシート上に、クリアランス1mmのアブリケーターを用いて流延し、自然乾燥して厚み30 $\mu\text{m}$ の均一なシートを得た。乾燥工程における平面方向の収縮率は0%であった。

上記シートを1300℃の電気炉中で3時間焼成して自己形状保持性のあるアルミナシートを作成した。焼成前後の平面方向の収縮率は約1.4%であった。

#### 比較例1

実施例1のMFC懸濁液にかえて、固形分濃

度2%のカルボキシメチルセルロース水溶液を用いた場合は実施例1と同様にして、流延法によりシートを得た。

乾燥工程における収縮率は、流延方向が約4%、流延方向と直角の方向に約7%であった。乾燥シートの厚みは約22 $\mu$ mであったが、各所にひび割れを生じていた。ひび割れのない部分を取り、130 $^{\circ}$ Cで3時間焼成し、アルミナシートを得た。焼成前後の収縮率は34%であった。

#### 比較例2

実施例1のMFC懸濁液にかえて、固形分濃度2%のポリビニルアルコール水溶液を用いた場合は、実施例1と同様にして、流延法によりシートを得た。乾燥シートの厚みは27 $\mu$ mであった。同様に130 $^{\circ}$ Cで焼成し、アルミナシートを得た。乾燥工程の収縮率は0%、焼成工程の収縮率は25%であった。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社



PATENT APPLICATION KOKAI NO. 60-171262

Laid Open to the Public: September 4, 1985

Patent Application No. 59-27691

Filed: February 16, 1984

Inventors: Katsuhide Fukui et al.

Applicant: Daicel Chemical Industries, Ltd.

---

METHOD OF MANUFACTURING INORGANIC SHEETS

Claim:

A method of manufacturing an inorganic sheet characterized by the steps of casting an aqueous slurry of fine inorganic particles or inorganic short fibers and a microfibrillated cellulose as essential constituents over a horizontal bed and thereafter drying the cast sheet.

Detailed Description of the Invention:

This invention relates to a method of manufacturing sheets of fine inorganic particles or inorganic short fibers using a microfibrillated cellulose as a binder by a casting process.

Inorganic particles or inorganic fibers of silica, alumina, titanium oxide, potassium titanate and the like, when formed into sheets, have many possible applications thanks to the nonflammability, heat resistance, chemical resistance, high modulus of rigidity, and other favorable properties of the materials.

Methods of forming sheets of such inorganics very small in size, e.g., fine particles or short fibers, include paper making, casting, and extrusion. Paper making technology usually achieves high productivity, but when the particles or fibers are particularly small in size or have smooth



surface, it can hardly produce sheets at a 100 % yield. Extrusion necessitates the medium of a large quantity of a thermoplastic material, and involves difficulties in producing sheets that have high inorganic contents. Casting, by contrast, produces sheets with high inorganic contents at an inorganic yield of 100 %. Moreover, it is suited for forming highly uniform sheets (or films).

) Sheets of fine inorganic particles or short fibers by casting are usually manufactured in the following way. An aqueous solution of a material capable of forming a film, e.g., a water-soluble polymer such as carboxymethyl cellulose or polyvinyl alcohol, and an inorganic substance are mixed into a slurry, and the slurry is cast over a horizontal bed and then dried. The resulting sheet thus uses the water-soluble polymer as a binder. The sheet thus produced, unless its inorganic constituent is porous, is usually too dense in structure for impregnation purposes. In addition, the generally high hygroscopicity of the sheet can pose problems in some applications.

) Some water-soluble polymers cause much shrinkage of sheets on drying and produce localized internal stresses, e.g., with differences in stress between the central and peripheral regions, often leading to deformation and cracking. Substances other than water, such as organic solvents, usually do not give good sheets although they cost considerably, because inorganics generally have weak affinity for organic solvents and are not thoroughly dispersible in slurries.

The present inventors previously filed a patent application (Patent Application Kokai No. 58-288541) for a discovery that microfibrillated





cellulose (hereinafter called "MFC" for brevity) serves as an excellent binder and dispersant in the manufacture of sheets of fine inorganic particles by the paper making method.

Thus the invention concerns a method of manufacturing an inorganic sheet characterized by the steps of casting an aqueous slurry of fine inorganic particles or inorganic short fibers and a microfibrillated cellulose as essential constituents over a horizontal bed and thereafter drying the cast sheet.

The MFC for use in the present invention is obtained by beating a cellulosic material such as pulp or linter in a viscous state in water by the method taught in the specification of Patent Application Kokai No. 56-100801. The same specification defines it as a "microfibrous cellulose". An MFC is a mass of numerous fibrils not larger than several micrometers in diameter formed by fine division of a cellulose fiber. The fibrils vary in length to some extent with the type of material and the manufacturing conditions. Those obtained from wood pulp are about several hundred micrometers long. An MFC retains about six times more water than the inorganic material and, when dispersed at a cellulose solids concentration of 0.4 % or more in water, forms a stable aqueous suspension. Casting the suspension followed by drying yields a semitransparent film.

The fine inorganic particles or inorganic short fibers useful for the present invention are oxides, hydroxides, sulfides, chlorides, or free metals of aluminum, magnesium, iron, titanium, nickel, etc. They also includes silicon carbide, titanium carbide, silicon nitride, potassium titanate, mica, vermiculite, rockwool, glass fiber, shirasu balloon, etc. They



take varied forms such as needles, filaments, columns, plates, spheres, and amorphous forms.

Such an inorganic material and an aqueous suspension of an MFC are mixed and cast over a horizontal bed and then dried, when a sheet capable of self shape retention is obtained. An MFC, as a binder for the inorganic material up to about five times its own solids content, can form a sheet. It is therefore suited for the manufacture of fired sheets of low organic contents. The use of an MFC as a binder restricts the shrinkage on drying and affords sheets with favorable impregnation and processing properties.

It is possible to add another binder to a slurry that contains fine inorganic particles and an MFC so as to improve the strength of the resulting sheet. An MFC is especially affinitive for water-soluble polymers, and the adoption of a water-soluble polymer as a second binder renders it possible to produce sheets of varied densities.

The sheets obtained in accordance with the present invention may be used as base materials to be impregnated, laminate bases, fired sheets, etc. They can also be utilized in the manufacture of separators, speaker oscillation plates, printed circuit boards, condensers, planar heaters, etc.

The invention is illustrated by the following examples.

#### Example 1

Two parts by weight of an aluminum hydroxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  marketed by Sumitomo Chemical Co. under the trade designation "C-301") with an average particle diameter of  $1.0 \mu\text{m}$  was added to 100 parts by weight of an MFC suspension with a solids concentration of 2 %, and mixed with stirring to ob-



tain an aqueous slurry. The slurry was cast using an applicator with a clearance of 1 mm over a polyester sheet spread on a flat bed. Natural drying gave a uniform sheet of a 360  $\mu$ m thickness. The rate of shrinkage in the planar direction during the drying was zero percent.

The sheet was then fired in an electric oven at 1300°C for 3 hours to obtain an alumina sheet capable of self shape retention. The shrinkage rate in the planar direction after the firing was 14 %.

#### Comparative Example 1

The procedure of Example 1 was repeated with the exception that the MFC suspension was replaced by an aqueous solution of carboxymethyl cellulose with a solids concentration of 2 %, and a sheet was formed by casting.

The shrinkage rate of the cast sheet during the drying was about 4 % in the casting direction and about 7 % in the direction across the casting direction. The dried sheet was about 22  $\mu$ m thick but cracked in many regions. An uncracked portion was cut off and fired at 1300°C for 3 hours to obtain an alumina sheet. The drying caused a shrinkage of 34 %.

#### Comparative Example 2

A sheet was formed by casting in the manner described in Example 1 with the exception that the MFC suspension was replaced by an aqueous solution of polyvinyl alcohol with a solids concentration of 2 %. The thickness of the dried sheet was 27  $\mu$ m. Again in the same manner it was fired at 1300°C to obtain an alumina sheet. The shrinkage rate during the drying was 0 % and the rate during the firing was 25 %.

1

2

3